



⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 42 23 183 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 23 183.3-43
㉑ Anmeldetag: 15. 7. 92
㉒ Offenlegungstag: —
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 15. 7. 93

㉔ Int. Cl.⁵:
C 10 M 135/26
C 09 D 153/00
C 09 D 5/02
B 05 D 1/36
B 05 D 7/16
B 05 D 7/26
// (C09D 133/14,
167:00)C09D 161:20,
175:04,151/08,17/00,
7/12,7/02,7/06

DE 42 23 183 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:
Herberts GmbH, 5600 Wuppertal, DE

㉖ Vertreter:
Hrabal, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 4000
Düsseldorf

㉗ Erfinder:
Bederke, Klaus, Dipl.-Ing. Dr., 4322 Sprockhövel, DE;
Dücoffre, Volker, 5600 Wuppertal, DE; Gräf, Knut,
Chem.-Ing.(grad.), 4320 Hattingen, DE; Schubert,
Walter, Dipl.-Chem. Dr., 5600 Wuppertal, DE

㉘ Emulgatorfreies, hitzehärtbares Überzugsmittel, dessen Herstellung und Verwendung

㉙ Emulgatorfreies hitzehärtbares Überzugsmittel in Form einer wäßrigen Emulsion, enthaltend
A) 38,5 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer selbstemulgierender Copolymerer auf der Basis von Estern ungesättigter Carbonsäuren mit hydrophoben Anteilen auf der Basis monomerer Ester ungesättigter Carbonsäuren mit sekundären OH-Gruppen und hydrophilen Anteilen auf der Basis monomerer Ester ungesättigter Carbonsäuren mit primären OH-Gruppen und monomerer Ester ungesättigter Carbonsäuren mit COOH-Gruppen, in teilweise oder vollständig mit Basen neutralisierter Form, wobei das Zahlenverhältnis von primären zu sekundären OH-Gruppen im Copolymeren 1 : 1,5 bis 1 : 2,5 beträgt, und das Copolymer eine Säurezahl von 15-60 mg KOH/g, eine OH-Zahl von 60-200 mg KOH/g und ein Zahlenmittel der Molmasse (Mn) von 2000 mit 10000 aufweist,

B) 3,5 bis 25,5 Gew.-% eines oder mehrerer Polyesteroligomerer mit einem errechneten Molekulargewicht von 200 bis 1000, einer Hydroxylzahl von 280 bis 600 und einer Säurezahl von 0 bis 1,5,

C) 3,5 bis 28 Gew.-% eines oder mehrerer in Wasser unlöslicher Aminharzvernetzer,

D) 0 bis 4 Gew.-% eines oder mehrerer in Wasser löslicher Aminharzvernetzer und

E) 0,5 bis 28 Gew.-% eines oder mehrerer verkappter Polyisocyanate, sowie Wasser und gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösemittel, Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Hilfs- und Zusatzstoffe. Beschrieben wird auch die Herstellung des Überzugsmittels, sowie seine Verwendung für Ein- oder ...

11a

11b

DE 42 23 183 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein hitzhärtbares Überzugsmittel auf der Basis selbstemulgierender Copolymerer, insbesondere auf Acrylharzbasis im Gemisch mit Melaminharz und verkapptem Polyisocyanat und Neutralisationsmittel, das übliche Lackzusatzstoffe wie Pigmente, Füllstoffe und/oder organische Lösemittel enthalten kann. Das wäßrige Überzugsmittel ist für die Herstellung von Lackierungen, insbesondere für Mehrschichtlackierung als Basislack, bevorzugt als Klarlack, verwendbar.

Der Aufbau von Mehrschichtlackierungen ist insbesondere aus dem Sektor des Kraftfahrzeugbaus bekannt. Dabei ist es günstig, auf einer Basislackschicht nach kurzer Antrocknungszeit "naß-in-naß" eine Klarlackschicht aufzubringen, worauf dann ein gemeinsames Einbrennen erfolgt.

Wäßrige Lacke, insbesondere Klarlacke, werden in der Literatur beschrieben. In der DE-PS 28 06 497 wird eine Mehrschichtlackierung mit einem Klarlacküberzug als Deckschicht beschrieben, wobei dieser Klarlack auch wasserverdünnbar sein soll. Wasserverdünnbare Klarlacke werden jedoch nicht definiert. Als Basislack-überzugsmittel werden Polyester mit hohem Molgewicht und hoher Viskosität, gelöst in Xylol, verwendet, die mit Acrylharzen vermischt werden können. Derartige Lacke haben einen hohen Bedarf an Neutralisationsmittel. Die DE-OS 35 32 617 beschreibt wäßrige Beschichtungsmassen auf der Basis von hochwirksamen Harzen, beispielsweise Polyesterharzen, in denen Harzpartikel, bei denen es sich um Acrylharze handeln kann, dispergiert sind. Die erhaltenen Massen sind instabil und unterliegen einer raschen Phasentrennung.

In der DE-OS 35 37 855 wird die Verwendung von sauren Polykondensaten auf der Basis von Acrylharzen und Polyetherpolyolen beschrieben, die nach ihrer Neutralisation als wasserverdünnbare Bindemittel zur Herstellung von wasserverdünnbaren Einbrennfüllern, Decklacken oder Klarlacken eingesetzt werden können. Die hier eingesetzten Polyetherpolyole verlieren auch nach dem Einbrennen nicht ihre hohe Hydrophilie, so daß Feuchtigkeit- und Schwefelsäurebeständigkeit dieser Systeme unzureichend sind.

Auch in der EP-A 03 65 775 wird die Verwendung saurer Polyacrylate beschrieben, die nach ihrer Neutralisation und Verdünnung zur Herstellung wasserverdünnbarer Decklacke dienen. Hier wird das Vernetzungsmittel Melaminharz aber nicht sogleich mit einemulgiert, sondern separat zugegeben, so daß keine hydrophoben Melaminharze eingesetzt werden können. Die zusätzliche Verwendung von Oligomeren wird nicht erwähnt, ebenso nicht die Vernetzung mit verkappten Polyisocyanaten. Außerdem weisen diese Überzugsmittel noch unbefriedigende High-Solid-Werte (HS-Werte) auf, d. h. sie benötigen einen hohen Gehalt an organischen Lösungsmitteln, in der Größenordnung von 27 g und mehr, bezogen auf 100 g Harzfestkörpergehalt (entsprechend einem HS-Wert von 73 und weniger).

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von wäßrigen Überzugsmitteln mit geringem Gehalt an organischen Lösemitteln, die zu Überzügen mit hoher Chemikalienbeständigkeit, insbesondere hoher Beständigkeit gegen Säuren und Ölruß führen.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch ein emulgatorfreies, hitzhärtbares Überzugsmittel in Form einer wäßrigen Emulsion, das einen Gegenstand der Erfindung bildet und enthält:

A) 38,5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 70 Gew.-%, eines oder mehrerer selbstemulgierender Copolymerer auf der Basis von Estern ungesättigter Carbonsäuren mit hydrophoben und hydrophilen Anteilen, in teilweise oder vollständig mit Basen neutralisierter Form, wobei

a) die hydrophoben Anteile auf monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit sekundären OH-Gruppen basieren, die im Gemisch mit OH-Gruppen-freien Comonomeren vorliegen können, und

b) die hydrophilen Anteile auf monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit primären OH-Gruppen und monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit COOH-Gruppen basieren, die im Gemisch mit OH-Gruppen-freien Comonomeren vorliegen können,

wobei das Zahlenverhältnis von primären zu sekundären OH-Gruppen im Copolymeren 1 : 1,5 bis 1 : 2,5 beträgt und das Copolymer eine Säurezahl von 15–60 mg KOH/g, eine OH-Zahl von 60–200 mg KOH/g und ein Zahlenmittel der Molmasse (Mn) von 2000 mit 10 000 aufweist, und

B) 3,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, eines oder mehrerer Polyesteroligomerer mit einem errechneten Molekulargewicht von 200 bis 1000, einer Hydroxylzahl von 280 bis 600 und einer Säurezahl von 0 bis 1,5,

C) 3,5 bis 28 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, eines oder mehrerer in Wasser unlöslicher Aminharzvernetzer,

D) 0 bis 4 Gew.-% eines oder mehrerer in Wasser löslicher Aminharzvernetzer und

E) 0,5 bis 28 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, eines oder mehrerer verkappter Polyisocyanate, wobei sich die Gewichtsprozent der Komponenten A) bis E) jeweils auf das Festkörpergewicht der Harze beziehen und auf 100 Gewichtsprozent addieren, sowie Wasser und gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösemittel, Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

Der hydrophobe Anteil a) der Komponente A) der erfindungsgemäßen Überzugsmittel wird durch Copolymerisation von Estern ungesättigter Carbonsäuren mit einer Alkoholkomponente, die noch mindestens eine sekundäre Hydroxylgruppe enthält, erhalten. Beispiele für die ungesättigte Carbonsäure der ungesättigten Estermonomeren sind (Meth)acrylsäure (unter (Meth)acryl bzw. (meth)acryl wird hier und im folgenden Methacryl und/oder Acryl bzw. methacryl und/oder acryl verstanden), Maleinsäure und Crotonsäure. Die Alkoholkomponente der Estermonomeren auf der Basis ungesättigter Carbonsäuren enthält bevorzugt 3 bis 25 Kohlenstoffatome. Sie kann auf kurzkettigen aliphatischen Alkoholen, langkettigen aliphatischen Alkoholen sowie auf Kondensationsprodukten von Alkoholen oder Glycidylverbindungen mit Fettsäuren basieren.

Die selbstemulgierenden Copolymeren der Komponente A) werden im folgenden zur Vereinfachung auch als Acrylcopolymere bezeichnet. Sie basieren jedoch nur bevorzugt auf Monomeren auf der Basis von Estern der (Meth)acrylsäure; der vereinfachende Ausdruck schließt die Ester anderer ungesättigter Carbonsäuren, wie vorstehend definiert, ein.

Beispiele für die hydrophoben Monomeren mit sekundären OH-Funktionen sind:

Hydroxypropyl(meth)acrylat, Addukte aus Glycidyl(meth)acrylat und gesättigte kurzkettige Fettsäuren mit $C_1 - C_3$ -Alkylresten, z. B. Essigsäure oder Propionsäure, sowie Addukte aus Cardura E (Glycidylester der Versäure) mit ungesättigten COOH-funktionellen Verbindungen wie z. B. Acryl- bzw. Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Addukte aus Cardura E mit ungesättigten Anhydriden wie z. B. Maleinsäureanhydrid, Umsetzungsprodukte aus Glycidyl(meth)acrylat mit gesättigten verzweigten oder unverzweigten Fettsäuren mit $C_4 - C_{20}$ -Alkylresten, z. B. Butansäure, Capronsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachidonsäure.

Der hydrophile Anteil b) der Komponente A) der erfindungsgemäßen Überzugsmittel wird aus Monomeren auf der Basis von Estern ungesättigter Carbonsäuren, wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und Crotonsäure mit mindestens einer primären OH-Gruppe im Alkoholteil hergestellt. Die Alkoholkomponente der ungesättigten Estermonomeren kann beispielsweise 2 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen.

Beispiele für die Monomeren zum Aufbau des hydrophilen Anteils der Komponente A) sind:

Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit einer prim. OH-Gruppe und einem $C_2 - C_3$ -Hydroxyalkylrest wie Hydroxyethyl(meth)acrylat sowie Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit einer primären OH-Gruppe und einem $C_7 - C_{18}$ -Hydroxyalkylrest wie z. B. Butandiolmonoacrylat, Hydroxyhexylacrylat, Hydroxyoctylacrylat und die entsprechenden Methacrylate und Umsetzungsprodukte von Hydroxyethyl(meth)acrylat mit Caprolacton.

Die hydrophilen Anteile der Komponente A) enthalten auch Carboxylgruppen, zu deren Einführung bei der Herstellung der Komponente A) carboxylfunktionalisierte Monomere mit verwendet werden, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure. Weitere verwendbare carboxylfunktionalisierte Monomere sind ungesättigte Anhydride wie Maleinsäureanhydrid sowie Halbesten von Maleinsäureanhydrid durch Anlagerung von gesättigten aliphatischen Alkoholen wie z. B. Ethanol, Propanol, Butanol und/oder Isobutanol.

Bei der Herstellung der Komponente A) können weitere Comonomere mit verwendet werden, die frei von OH-Gruppen sind. Beispiele hierfür sind langkettige, verzweigte oder unverzweigte ungesättigte Monomere, wie Alkyl(meth)acrylate mit $C_8 - C_{18}$ -Ketten im Alkylteil, z. B. Ethylhexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Laurylacrylat-1214, Isobornyl(meth)acrylat, 4-Tertiärbutylcyclohexylmethacrylat. Weitere Beispiele sind kurz- und mittelkettige, verzweigte oder unverzweigte ungesättigte Monomere, wie Alkyl(meth)acrylate mit $C_1 - C_7$ -Ketten im Alkylteil, z. B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propylacrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Tertiärbutyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat. Es können auch aromatische Vinylverbindungen, wie Styrol und Styrolerivate, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol als Comonomere mitverwendet werden.

Die Herstellung der Copolymeren der Komponente A) erfolgt durch radikalische Copolymerisation. Die Monomermenge wird dabei so abgestimmt, daß die gewünschten Spezifikationen bezüglich Molmasse, OH-Gruppenverhältnis, OH-Zahl und Säurezahl erzielt werden.

Die Herstellung erfolgt beispielsweise als radikalische Lösungspolymerisation in Anwesenheit eines Radikalinitiators, wie sie dem Fachmann bekannt ist. Beispiele für Radikalinitiatoren sind Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid, Di-cumylperoxid; Diacylperoxide, wie Di-benzoylperoxid, Dilauroylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butyl-perbenzoat, tert.-Butyl-perpivalat, tert.-Butyl-per-3,5,5-trimethylhexanoat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat; Peroxiddicarbonat, wie Di-2-ethylhexyl-peroxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat; Perketale, wie 1,1-Bis-(tert.-Butylperoxy)3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(tert.-Butylperoxy)cyclohexan; Ketonperoxide, wie Cyclohexanonperoxid, Methylisobutylketonperoxid und Azo-Verbindungen, wie 2,2'-Azo-bis(2,4-dimethyl-valeronitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril), 1,1'-Azo-bis-cyclohexanarbonitril, Azo-bis-isobutyronitril.

Die Polymerisationsinitiatoren werden im allgemeinen beispielsweise in einer Menge von 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Monomereineinwaage, zugesetzt.

Die radikalische Polymerisation kann im Eintopfverfahren unter Erzielung einer statistischen Verteilung von hydrophoben und hydrophilen Anteilen durchgeführt werden.

Es kann z. B. so gearbeitet werden, daß alle notwendigen Monomeren sowie der oder die Initiatoren in einem Vorratsgefäß gemischt werden; anschließend wird über einen Zeitraum von z. B. 5 Stunden in ein z. B. 140°C heißes Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch unter Rühren zudosiert, die hierbei entstehenden Copolymeren besitzen dann eine statische Verteilung der primären und sekundären Hydroxy- sowie Carboxyfunktionen.

Es ist jedoch auch möglich, eine Blockpolymerisation zur Erzielung von Copolymerisaten mit hydrophoben und hydrophilen Blöcken durchzuführen. Zur Herstellung der Blockcopolymerisate kann in üblicher Arbeitsweise vorgegangen werden. Es können beispielsweise zunächst Gemische aus hydrophoben Monomeren (gegebenenfalls zusammen mit weiteren Comonomeren) polymerisiert werden, worauf dann hydrophile Monomere (gegebenenfalls mit Comonomeren) zudosiert und weiter polymerisiert werden. In der Praxis ist es beispielsweise möglich, zuerst ein Gemisch aus hydrophoben, hydrofunktionellen Monomeren (Meth)acrylsäureestern sowie gegebenenfalls z. B. Vinylaromaten zuzudosieren und anschließend ein weiteres Gemisch aus hydrophilen, hydroxyfunktionellen Monomeren, (Meth)acrylsäureestern, Vinylaromaten und COOH-funktionellen Monomeren zuzudosieren. Die hierbei entstehenden Copolymeren besitzen dann ein hydrophobes und hydrophiles Kettenende, wodurch z. B. diesen Copolymeren ein Emulgatorcharakter zukommen kann.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die Acrylpolymeren der Komponente A)

in Gegenwart der Polyesteroligomeren der Komponente B) hergestellt werden. Hierdurch kann die Menge der eingesetzten und später gegebenenfalls abzudestillierenden Lösemittel stark reduziert werden. Es ist dadurch auch möglich, Lösemittel völlig zu vermeiden und allein die Polyesteroligomeren als Lösemittel für die Herstellung der Komponente A) zu verwenden.

Die in den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln als Komponente B) verwendeten Polyesteroligomere können z. B. aus Polyolen, Dicarbonsäuren und Diolen hergestellt werden. Die Polykondensation erfolgt nach üblichen, dem Fachmann geläufigen Verfahren, beispielsweise in Gegenwart von üblichen Veresterungskatalysatoren und beispielsweise bei erhöhten Temperaturen von z. B. 180 bis 230°C in der Schmelze.

Beispiele für verwendbare Polyole sind solche mit mehr als zwei OH-Gruppen, wie aliphatische Triole und Tetrole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2,4-Butantriol, 1,2,6-Hexantriol und Pentaerythrit.

Beispiele für die Dicarbonsäuren sind aliphatische gesättigte und ungesättigte Dicarbonsäuren, wie z. B. Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure; cycloaliphatische gesättigte und ungesättigte Dicarbonsäuren und aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Tetra-, Hexa-, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Endoethylen-tetrahydrophthalsäure und Cyclohexandicarbonsäure (1,2, 1,3 und 1,4), Itaconsäure, Muconsäure und Campersäure, oder gegebenenfalls deren mögliche Anhydride.

Beispiele für verwendbare Dirole sind aliphatische Dirole, wie z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol (1,3 und 1,2), Butandiol, Hexandiol (1,6), Neopentylglykol; Polyetherglykole des Ethylens und Propylens mit bis zu 6 Monomerbausteinen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol und Hexaethylenglykol; und cycloaliphatische Dirole, wie 1,3-Dimethylcyclohexan und 1,4-Dimethylcyclohexan.

Beispiele für in Wasser unlösliche Aminharzvernetzer der Komponente C) der erfindungsgemäßen Überzugsmittel sind in Wasser unlösliche butanol- oder isobutanolveretherte Melamine wie z. B. die Handelsprodukte Setamin US 138 oder Maprenal MF 610; mischveretherte Melamine, die sowohl butanol- als auch methanolverethert sind, wie z. B. Cymel 254, sowie Hexamethyloxymethylmelamin (HMM-Melamine) wie z. B. Cymel 301 oder Cymel 303, wobei letztere zur Vernetzung einen externen Säurekatalysator wie z. B. p-Toluolsulfonsäure benötigen können.

Beispiele für als Komponente D) gegebenenfalls mit verwendbare lösliche Aminharzvernetzer sind übliche hydrophile und damit wasserlösliche bzw. -verträgliche Melaminharze, wie z. B. Methyl-veretherte Melamine wie z. B. Cymel 325, Cymel 327, Cymel 350 und Cymel 370, Maprenal MF 927.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel enthalten als Komponente E ein oder mehrere verkappte Polyisocyanate. Die Acrylcopolymeren der Komponente A) können ganz oder teilweise (in Verbindung mit Melaminharzen) mit verkappten Polyisocyanaten vernetzen, insbesondere solchen, die bei Einbrennttemperaturen > 120°C deblockieren und die Isocyanatgruppierungen freisetzen. Beispiele für solche Isocyanate sind 2,4-Toluylendiisocyanat; 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4-Diphenylmethandiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat; 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanat-3-isocyanatomethylcyclohexan; m-Xylyldiisocyanat, p-Xylyldiisocyanat; Tetramethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat oder Cyclohexan-1,4-diisocyanat.

Die Polyisocyanate können zu Präpolymeren mit höherer Molmasse verknüpft sein. Zu nennen sind hier beispielsweise Addukte aus Toluylendiisocyanat und Trimethylolpropan, ein aus 3 Molekülen Hexamethyldiisocyanat gebildetes Biuret, sowie die Trimeren des Hexamethyldiisocyanats und die Trimeren von Isophorondiisocyanat.

Die Isocyanatgruppierungen der eingesetzten Polyisocyanate sind vollständig verkappt. Beispiele für verwendbare Verkappungsmittel sind Malonsäuredimethylester, Malonsäurediethylester, Acetessigester, Caprolactam, 1,2-Propandiol und/oder Butanonoxim sowie die weiteren, dem Fachmann geläufigen Verkappungsmittel.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können lackübliche Lösemittel in Mengen von beispielsweise 5 bis 20 Gew.-% enthalten. Beispiele für derartige Lösemittel sind organische Lösemittel, wie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, Xylole, Gemische aliphatischer und/oder aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie Ester, Ether und Alkohole.

Zur Herstellung der Überzugsmittel können übliche Additive zugesetzt werden, wie sie auf dem Lacksektor geläufig sind. Die Mengen liegen im üblichen, dem Fachmann geläufigen Bereich.

Beispiele für solche Additive sind Pigmente, beispielsweise farbgebende Pigmente, wie Titandioxid oder Ruß, und Effektpigmente, wie Metallschuppenpigmente und/oder Perlglanzpigmente. Die erfindungsgemäß bereitgestellten Bindemittelzusammensetzungen eignen sich besonders günstig für Überzugsmittel, die derartige Effektpigmente enthalten. Bevorzugt enthalten sie Effektpigmente zusammen mit farbgebenden Pigmenten oder farbgebende Pigmente zusammen mit Füllstoffen. Weitere Beispiele für Additive sind lackübliche Füllstoffe, wie z. B. Talkum und Silikate, Weichmacher, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren und Verlaufsmittel, wie Silikonöle. Diese werden ebenfalls in üblichen, dem Fachmann geläufigen Mengen eingesetzt.

Zur Bereitung der wäßrigen Emulsionen können übliche Verfahren angewendet werden, die dem Fachmann geläufig sind. So können die Komponenten A), B), C) und D) beispielsweise miteinander vermischt, neutralisiert und emulgiert werden. Es ist auch möglich, zunächst die Komponenten A), B) und E) zu vermischen, zu neutralisieren und anschließend mit den Vernetzerkomponenten C) und D) zu vermischen, worauf in Wasser emulgiert wird.

In der Praxis kann beispielsweise so vorgegangen werden, daß ein lösemittelhaltiges Acrylcopolymer weitgehend von Lösemitteln befreit wird, bevorzugt durch Destillation unter vermindertem Druck, worauf in das noch warme Acrylcopolymer das lösemittelfreie Polyesteroligomer eingerührt wird, z. B. in einem Zeitraum von etwa 10 Minuten. Anschließend wird das Harz mit Basen teilweise oder ganz neutralisiert. Dies kann beispielsweise durch langsames Zulaufen, während beispielsweise über 5 Minuten, von Basen erfolgen. Dann können ein oder mehrere Melaminharze ebenfalls in das noch warme Harz/Polyesteroligomer-Gemisch eindosiert werden, was beispielsweise in einem Zeitraum von 5 bis 10 Minuten erfolgen kann.

Anschließend wird in das warme Harzgemisch vollentsalztes Wasser, z. B. in 60 bis 90 Minuten, eindosiert, beispielsweise unter intensivem Mischen. Die Herstellung der Dispersion kann dabei durch Erwärmen der Wasserphase unterstützt werden. Als Mischaggregate sind beispielsweise schnellaufende Rührer oder Rotor/Stator-Mischer geeignet. Es ist auch möglich, das Dispersionsergebnis durch Hochdruck- oder Ultraschall-Homogenisatoren zu verbessern. Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich geführt werden. Man erhält eine wäßrige Öl-in-Wasser-Emulsion, die lagerstabil ist und mit Wasser ohne Probleme auf geringere, zur Applikation geeignete Festkörpergehalte eingestellt werden kann. Additive, wie Pigmente, Füllstoffe und andere Zusätze können je nach Bedarf während der Herstellung der Emulsionen und/oder nach deren Herstellung zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäß erhaltenen wäßrigen Emulsionen besitzen einen z. B. HS-Wert von 80 bis 90 und können beispielsweise einen Festkörperbereich von 25 bis 55 Gew.-%, bezogen auf die fertige Dispersion, aufweisen. Zur Applikation können sie gegebenenfalls mit Wasser z. B. auf eine geeignete Spritzviskosität verdünnt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel sind für Überzüge geeignet, die auf einer Vielzahl von Substraten haften, wie beispielsweise Holz, Textilien, Kunststoff, Glas, Keramik und insbesondere Metall.

Das erfindungsgemäße Überzugsmittel wird nach bekannten Verfahren, wie z. B. Spritzen, Tauchen, Rollen oder Rakeln, appliziert. Dabei wird auf das gegebenenfalls schon mit weiteren Lackschichten versehene Substrat das Überzugsmittel aufgetragen. Nach einer Abdunstphase wird das applizierte Überzugsmittel durch Erwärmen vernetzt. Die Einbrenntemperaturen liegen z. B. bei 100 bis 180°C, bevorzugt bei 110 bis 150°C. Die Schichtdicke des eingebrannten Films beträgt etwa 15 bis 50 µm. Dabei entsteht ein vernetzter, harter, glänzender sowie säurebeständiger Lacküberzug.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist die Applikation des erfindungsgemäßen Überzugsmittels als Klarlacküberzug auf einen Basislack, bevorzugt einen wäßrigen Basislack. Dabei kann naß-in-naß gearbeitet werden, oder der Basislack wird vorher durch Erwärmen getrocknet. Dabei entsteht eine besonders gute Haftung der beiden Schichten.

Mit den erfindungsgemäß pigmentfrei als Klarlacke formulierten Überzugsmitteln können beispielsweise Basislacke überlackiert werden, die übliche Decklackpigmente enthalten können; bevorzugt enthalten sie Effektpigmente, wie z. B. Metallicpigmente. Als Bindemittelbasis des Basislacks werden bevorzugt Polyester, Polyurethan- oder Acrylharze eingesetzt. Diese Bindemittel können gegebenenfalls über Vernetzer, z. B. Melamin- oder Isocyanatderivate, vernetzt werden.

Im folgenden werden einige Beispiele für weitere Basislacke aufgeführt, die bevorzugt mit erfindungsgemäß bereiteten pigmentfreien Klar- oder pigmenthaltigen Decklacken beschichtet werden können.

Wasserbasislacke auf der Basis von 50 bis 95 Gew.-% eines wäßrigen epoxidfunktionalisierten Emulsionspolymerisates und 95 bis 5 Gew.-% einer anionischen Polyurethandispersion mit einer Säurezahl von 5 bis 10. Als Anreibeharze für in solchen Wasserbasislacken verwendete Pigmente und Additive eignen sich besonders Poly(meth)acrylharze (beispielsweise in einer Menge bis zu 20 Gew.-%). Beispiele für solche Wasserbasislacke sind in der DE-OS 36 28 124 beschrieben.

Basislacke auf der Basis von Polyestern mit einer Glasübergangstemperatur von > 30°C, Melaminharzen (z. B. partiell butylierten Melaminharzen), Polyharstoffplastifizierern (beispielsweise auf der Basis eines Addukts aus Butylurethan und Formaldehyd) und einem Copolymer aus Polyethylen (85 Gew.-%)-Vinylacetat (15 Gew.-%) als Wachsdispersion. Solche Basislacke können übliche Additive, wie Celluloseacetobutyrat (beispielsweise mit unterschiedlichen Molekulargewichtsbereichen) enthalten. Beispiele für solche Basislacke sind in der EP-A 1 87 379 beschrieben.

Ein Beispiel für Basislacke auf Lösemittelbasis, die besonders für Reparaturzwecke geeignet sind, enthält physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis von thermoplastischem Polyester- und/oder Acrylharz im Gemisch mit Celluloseethern bzw. Celluloseestern und/oder Polyvinylacetaten. Ferner enthalten sind selbsthärtende Acrylharzbindemittel, die Farbpigmente enthalten und mit Isocyanat reagierende Wasserstoffatome aufweisen sowie zusätzlich Gemische von in Lösemitteln gelösten Celluloseethern und/oder Celluloseestern und/oder Cellulosehalbestern. Solche Lacke sind z. B. in der DE-OS 29 24 632 beschrieben.

Sämtliche der vorstehenden Basislackformulierungen können übliche Lackadditive enthalten sowie übliche Füllstoffe und farbgebende Pigmente sowie auch Metallicpigmente, wie Aluminium- bzw. Edeltahlbronzen und andere Effektpigmente.

Beispiele für Basislacke, die mit Klarlacken auf der Basis erfindungsgemäßer Überzugsmittel beschichtet werden können, sind auch Pulverlacke, wie sie beispielsweise in "Products Finishing", April 1976, Seiten 54 bis 56, beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können auch als Basislacke sowie auch als Füller formuliert werden. Sie eignen sich dann besonders gut zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, z. B. auf dem Kraftfahrzeugsektor. Zur Formulierung als Basislacke oder Füller können übliche Additive, wie sie z. B. vorstehend für Basislacke beschrieben wurden, zugesetzt werden.

Im Vergleich mit üblichen Basislacken ergeben erfindungsgemäße Basislacke Überzüge mit einer verbesserten Feucht-Warm-Beständigkeit, bedingt durch den besonders guten Vernetzungseffekt.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können mit üblichen Klarlacken, naß-in-naß, gegebenenfalls nach kurzer Antrocknung, überlackiert werden. Bevorzugt werden sie mit Klarlacken auf der Basis der erfindungsgemäßen Überzugsmittel überlackiert.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel eignen sich besonders für Decklacke oder Klarlacke und Basislacke, die bevorzugt auf dem Kraftfahrzeugsektor, jedoch auch auf anderen Gebieten, eingesetzt werden. Die Verwendung des erfindungsgemäßen Überzugsmittels in der Mehrschichtlackierung ist besonders für die Automobilserienlackierung geeignet, sie kann jedoch auch für andere Zwecke verwendet werden, wie z. B. für Haushaltsgerä-

te oder in der Möbelindustrie, um besonders säurestabile Überzüge zu erhalten.
In den folgenden Beispielen beziehen sich Teile (T) und % auf das Gewicht.

Beispiel 1

Herstellung eines Acrylblockcopolymeren

In einem 4-Liter-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Zulauftrichter und Rührer versehen ist, werden

540 T Xylol
60 T Butanol
435 T Glycidylester der Versaticsäure (Handelsprodukt Cardura E10)

vorgelegt und zum Sieden erhitzt (138—141°C). Innerhalb von 3 Stunden wurden nun

126 T Acrylsäure
120 T Laurylacrylat-1214
120 T Styrol
252 T Hydroxypropylmethacrylat
348 T Isobutylacrylat
48 T tert.-Butylperbenzoat

kontinuierlich zudosiert, anschließend werden innerhalb von 2 Stunden

78 T Acrylsäure
330 T Isobutylacrylat
243 T Butandiolmonoacrylat
252 T Isobutylmethacrylat
48 T tert.-Butylperbenzoat

kontinuierlich zudosiert. Anschließend wird noch 4 Stunden am Rücklauf nachpolymerisiert. Das erhaltene Harz hat einen Festkörpergehalt von 80% und eine Säurezahl von 26 mg KOH/g.

Beispiel 2

Herstellung einer Acrylatemulsion aus dem Acrylblockcopolymeren von Beispiel 1

In einem 2-Liter-Dreihalskolben, der mit Destillationsbrücke, Zulauftrichter, Thermometer und Rührer versehen ist, werden 515 T des in Beispiel 1 beschriebenen Acrylblockcopolymeren vorgelegt und auf 135°C erhitzt. Es wird Vakuum angelegt und Lösemittel abdestilliert (103 T). Anschließend wird auf 85°C gekühlt und mit Inertgas auf Normaldruck gebracht. Unter Rühren werden 16,8 T Dimethylethanolamin zugefügt und 5 Minuten gemischt. Danach werden unter Rühren in folgender Reihenfolge 22,4 T Polyesteroligomer (Beispiel 5), 32,0 T verkapptes Polyisocyanat (Butanoxim-verkapptes Isophorondiisocyanatisocyanurat, Handelsprodukt T 1890, 70%ig in Butylglykol, der Hüls AG), 204,8 T hydrophobes Melaminharz (Handelsprodukt Setamin® US-138, 70%ig in Butanol, der AKZO) und 25,6 T hydrophiles Melaminharz (Handelsprodukt Cymel® 327, 90%ig in iso-Butanol, der Cyanamid) hinzugefügt. Nachdem etwa 5 min bei 65—60°C gemischt wurde, werden 936,0 T vollentsalztes Wasser in 90 Minuten kontinuierlich zudosiert, wobei die Temperatur bei 60°C gehalten wird. Die erhaltene wäßrige Acrylatblockcopolymeremulsion hat einen Feststoffgehalt von 37,4% und einen HS-Wert von 86,4%.

Beispiel 3

Herstellung eines Acrylcopolymeren

In einem 2-Liter-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Zulauftrichter und Rührer versehen ist, werden

160 T Xylol
40 T Butanol
289 T Glycidylester der Versaticsäure (Handelsprodukt Cardura® E10)

vorgelegt und zum Sieden erhitzt (138—141°C).
Innerhalb von 5 Stunden werden anschließend

40 T Laurylacrylat
40 T Styrol
80 T Isobutylacrylat
81 T Butandiolmonoacrylat
109 T Acrylsäure

129 T Isobutylmethacrylat
32 T tert.-Butylperbenzoat

kontinuierlich zudosiert. Nach Zulaufende wird noch 4 Stunden am Rückfluß nachpolymerisiert. Das erhaltene Acrylcopolymere hat einen Festkörpergehalt von 80% und eine Säurezahl von 27,1 mg KOH/g.

Beispiel 4

Herstellung einer Emulsion aus dem Acrylcopolymeren von Beispiel 3

In einem 2-Liter-Dreihalskolben, der mit Destillationsbrücke, Zulauftrichter, Thermometer und Rührer versehen ist, werden 421 T des Acrylcopolymeren von Beispiel 3 vorgelegt und auf 135°C erhitzt. Es wird Vakuum angelegt und Lösemittel abdestilliert (84 T). Anschließend wird auf 85°C gekühlt und mit Inertgas auf Normaldruck gebracht. Unter Rühren werden 14,1 T Dimethylethanolamin zugefügt und 5 Minuten gemischt. Danach werden unter Rühren in folgender Reihenfolge 42,0 T Polyesteroligomer (Beispiel 5), 176,6 T verkapptes Polyisocyanat (wie in Beispiel 2) und 127,0 T Melaminharz (wie in Beispiel 2) (Handelsprodukt Maprenal UMF 3615) 80%ig in Butanol hinzugefügt. Nachdem etwa 5 min bei 65–60°C gemischt wurde, werden 710,0 T vollentsalztes Wasser in 90 Minuten kontinuierlich zudosiert, wobei die Temperatur bei 60°C gehalten wird. Die entsprechende wäßrige Acrylatharzemulsion hat einen Feststoffgehalt von 42,9% und einen HS-Wert von 86,7%.

Beispiel 5

Herstellung eines Polyesteroligomeren

336,7 g Trimethylolpropan, 366,8 g Adipinsäure und 297 g Hexandiol werden mit 5 g unterphosphoriger Säure in einem mit Rührer, Abscheider, Thermometer und Rückflußkühler versehenen 2-Liter-Dreihalskolben bei 180°C bis 230°C in der Schmelze auf eine Säurezahl von 20 verestert.

Anschließend wird unter Vakuum bis zu einer Säurezahl kleiner 1,5 kondensiert.

Das so erhaltene Produkt hat einen Einbrennrückstand von 94,5% (1 h, 150°C), eine Viskosität von 3200 mPas (100%ig), eine Hydroxylzahl von 460 und eine Farbzahl von 30 Hazen.

Die in den Beispielen 2 und 4 erhaltenen Acrylatemulsionskonzentrate werden vor dem Verdünnen mit VE-Wasser auf Spritzviskosität mit üblichen, für wäßrige Systeme geeigneten Zusätzen wie Lichtschutzmitteln [0,7 T Lösung eines sterisch gehinderten Amins (Handelsprodukt Tinuvin 292) und 1,0 T eines Benztriazolderivates (Handelsprodukt Tinuvin 1130)] und Additiven, Benzinen, Estern, Alkoholen, die verlaufs- und kocherbeeinflussend wirken, versehen.

Auf handelsüblichen Basislacken ließen sich bei einer Verarbeitungviskosität von 30" AK₄, 20°C im üblichen Naß-in-naß-Verfahren in 2 bis 3 Spritzgängen Trockenfilme von 30 bis 45 µm applizieren.

Die erhaltenen Filme wurden nach der Applikation 6 Minuten abgelüftet (abgedunstet), 10 Minuten bei 80°C vorgeliegt und zuletzt 20 Minuten bei 140°C eingebrannt. Sie besaßen dann eine ausgezeichnete Härte, einen sehr hohen Glanz und erfüllten industriell übliche Öl/Ruß-Tests (Opel-Spezifikation GME 60 403) ohne Veränderung der Oberfläche.

Patentansprüche

1. Emulgatorfreies hitzhärtbares Überzugsmittel in Form einer wäßrigen Emulsion, enthaltend
 - A) 38,5 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer selbstemulgierender Copolymerer auf der Basis von Estern ungesättigter Carbonsäuren mit hydrophoben und hydrophilen Anteilen, in teilweise oder vollständig mit Basen neutralisierter Form, wobei
 - a) die hydrophoben Anteile auf monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit sekundären OH-Gruppen basieren, die im Gemisch mit OH-Gruppen-freien Comonomeren vorliegen können, und
 - b) die hydrophilen Anteile auf monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit primären OH-Gruppen und monomeren Estern ungesättigter Carbonsäuren mit COOH-Gruppen basieren, die im Gemisch mit OH-Gruppen-freien Comonomeren vorliegen können, wobei das Zahlenverhältnis von primären zu sekundären OH-Gruppen im Copolymeren 1 : 1,5 bis 1 : 2,5 beträgt und das Copolymer eine Säurezahl von 15–60 mg KOH/g, eine OH-Zahl von 60–200 mg KOH/g und ein Zahlenmittel der Molmasse (Mn) von 2000 mit 10 000 aufweist, und
 - B) 3,5 bis 25,5 Gew.-% eines oder mehrerer Polyesteroligomerer mit einem errechneten Molekulargewicht von 200 bis 1000, einer Hydroxylzahl von 280 bis 600 und einer Säurezahl von 0 bis 1,5,
 - C) 3,5 bis 28 Gew.-% eines oder mehrerer in Wasser unlöslicher Aminharzvernetzer,
 - D) 0 bis 4 Gew.-% eines oder mehrerer in Wasser löslicher Aminharzvernetzer und
 - E) 0,5 bis 28 Gew.-% eines oder mehrerer verkappter Polyisocyanate,
 wobei sich die Gewichtsprozent der Komponenten A) bis E) jeweils auf die Festkörpergewichte der Harze beziehen und auf 100 Gewichtsprozent addieren, sowie Wasser und gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösemittel, Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Hilfs- und Zusatzstoffe.
2. Überzugsmittel nach Anspruch 1 mit einem Lösemittelgehalt von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Komponenten A) bis E).

3. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, worin die verkappten Polyisocyanate teilweise oder vollständig aus Polyisocyanaten mit cycloaliphatischen Resten im Molekül bestehen.

4. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die verkappten Polyisocyanate mit Verkapfungsmitteln verkappt sind, die bei 120°C bis 160°C entkappen.

5. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin die selbstemulgierenden Copolymeren statistische Copolymere und/oder Blockcopolymere mit hydrophilen und hydrophoben Blöcken sind.

6. Verfahren zur Herstellung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man

38,5 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer selbstemulgierender Copolymerer, wie in Anspruch 1 definiert, mit 3,5 bis 25,5 Gew.-% eines oder mehrerer Polyesteroligomerer, wie in Anspruch 1 definiert, und mit 0,5 bis 28 Gew.-% verkapptem Polyisocyanat, wie in Anspruch 1 definiert, vermischt, worauf das Copolymer durch Zusatz von Base neutralisiert wird und in die erhaltene neutralisierte Mischung 3,5 bis 28 Gew.-% in Wasser unlöslicher Aminharzvernetzer und 0 bis 4 Gew.-% in Wasser löslicher Aminharzvernetzer zugemischt werden, worauf das erhaltene Gemisch in Wasser emulgiert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß verkappte Polyisocyanate, wasserunlösliche Aminharzvernetzer und/oder wasserlösliche Aminharzvernetzer in lösemittelhaltiger Form eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Hilfs- und Zusatzstoffe vor oder nach dem Wasserzusatz eingemischt werden.

9. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in pigmenthaltiger Form zur Herstellung von ein- oder mehrschichtigen Lackierungen.

10. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in pigmentfreier Form zur Herstellung von Klarlackschichten.

11. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in pigmentierter Form zur Herstellung von Basislackschichten.

12. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Füllerschichten und/oder Basislackschichten und/oder Klarlackschichten in Mehrschichtlackierungen.

13. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor.